

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 200434042

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

疏浚物去污染处理技术
及其重金属解吸动力学研究

Decontamination techniques of dredged materials
and desorption kinetics of heavy metals

黎 晓 霞

指导教师姓名: 张珞平 教授

专 业 名 称: 环境科学

论文提交日期: 2007 年 5 月

论文答辩时间: 2007 年 6 月

学位授予日期: 2007 年 月

答辩委员会主席: 欧阳通 教授

评 阅 人: 郑文教 教授

邓永智 副教授

2007 年 6 月

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。
本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版,有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅,有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索,有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

- 1、保密 (), 在 年解密后适用本授权书。
- 2、不保密 (√)

(请在以上相应括号内打“√”)

作者签名: 日期: 年 月 日

导师签名: 日期: 年 月 日

厦门大学博士论文摘要库

摘 要

海洋、河流以及湖泊的建设、航道及其清淤过程中都要产生大量的疏浚物，而疏浚物产生地一般多为污染严重的水域。因此，发生量大、含水率高、污染物成分复杂的疏浚物不仅是困扰和阻碍港口、航道、海岸海洋工程建设和发展的巨大障碍，也是世界各国环境保护面临的巨大难题。目前疏浚物的处置多采用海洋倾废的方法，疏浚物的倾倒会影响其他海洋资源的有效利用并可能对海洋环境造成危害。因此，污染疏浚物的处理研究是一项迫切并具有实际意义的工作。

本文以厦门西海域主要站位拟疏浚物为研究对象，在对污染物含量及特征进行了全面分析后，采用化学提取法和超声法分别对重金属和有机污染物开展试验研究。并在此基础上进行了重金属解吸的反应动力学实验。主要研究结论如下：

(1) 厦门西海域拟疏浚沉积物的污染物含量不高，大部分符合《海洋沉积物质量》的第一类标准，少数站位重金属和 PCBs 含量超过第一类标准，但均符合二类标准。

(2) 对重金属的浸提效果是搅拌>曝气>TCLP>振荡。搅拌和曝气方法简单，效果较好。在各种方法中加入沸石、活性炭的效果并不理想。

三种提取剂草酸、EDTA、草酸铵，以曝气、搅拌为辅助方式对疏浚物中重金属进行浸提，均有较好的处理效果，其中草酸浸提效果最佳，对各重金属的去除率可达30~70%。各重金属的去除率随草酸浓度、液固比、反应时间的增加都呈现显著增加，随pH值的增大而降低。疏浚物中重金属去除较佳的处理条件为草酸浓度0.1-0.2mol/L，液固比50:1，pH值=3，曝气量选用20L/min（溶液体积为1L）的曝气量，反应时间2小时。

(3) 一般水溶液用上述方法对有机污染物基本没有作用，采用超声法在较高的超声频率59KHz对PCBs有较好的去除效果，去除率高达80%以上，但低频的处理效果差。超声法对PAHs和石油烃处理效果均较差。

(4) 除 Cr 外，重金属的解吸反应动力学表现为快速反应和慢速解吸两阶段；Cr、Zn 的解吸过程符合双常数方程，Ni 的解吸过程符合抛物线方程，Cu 的解吸过程符合 Elovich 方程；反应温度的升高能够促进重金属 Cr、Zn、Cu 的解吸。

(5) 小规模试验（实验规模 15-20L）取得了较好的处理效果，为开展大规模疏浚物的去污染处理奠定了基础。

本研究是国内首创的疏浚物去污染处理技术的研究,开发出了一套适合中国南方港湾的去污染处理技术,填补了我国在此领域研究的空白,使我国在此领域的研究步入了国际相关研究的先进行列。

关键词: 去污染处理; 疏浚物; 重金属解吸动力学

厦门大学博硕士论文摘要库

ABSTRACT

A large amount of dredged materials is produced due to exploitation and dredging in seas, rivers and lakes. Because of pollution in most dredged sites, and the features of dredged materials of high quantity and water content, and complex pollutants, the dredged materials are not only the obstacles of the construction and development of harbours and channels, but also the problems of environment protection all over the world. The treatments of dredged materials use marine dumping in most countries now. It would cause the problems of marine resource use and marine environment. Therefore, it is significant to study how to deal with dredged material securely and economically.

In this study, the decontamination technologies of dredged materials were studied by using chemical extraction and ultrasonic methods to treat the heavy metals and organic pollutants, respectively, based on the analysis of the compositions and chemical characters of dredged materials in Western Bay of Xiamen City. The kinetic experiment of desorption of heavy metals was also studied. The main results are as follows:

First, the concentrations of pollutants in the sediments of Xiamen Western Bay were not very high. Most of them were less than the First Grade of National Sediment Quality Standard. Only a little contents of heavy metals and PCBs in some stations exceeded the First Grade, but less than the Second Grade.

Second, the sequence of decontaminated efficiency is stirring, aeration TCLP and vibrating method for the removals of heavy metals from the sediments. Stirring and aeration, are more simple, but more efficiency. The addition of pumice and activated carbon did not find much progress in the decontaminated efficiencies of these methods.

The three reagents, oxalate acid (OA), EDTA and oxalate of ammonia, in stirring and aeration methods are all showed good decontaminated efficiency with the best removal efficiency 30~70% for OA on all heavy metals. The results also showed that, with increasing in OA concentrations, liquid /solid ratios and reactive time, and the decrease of pH, the removals of heavy metals significantly increased. The optimum

for decontamination of dredged materials were 0.1-0.2mol/L of OA concentration, 50:1 liquid/solid ratio, pH lower than 3, 20L/min of aeration rate for 1L of total solution volume and 2 hours operation.

Third, the methods mentioned above could not remove organic pollutants from the sediments. The degradation of PCBs by using ultrasound in high frequency reached a good result with higher than 80% reduction, but not in low frequency. Otherwise, the ultrasonic method was showed no effects on the degradation of PAHs and petroleum hydrocabons.

Fourth, the kinetic characteristics of most heavy metals (Zn, Ni, Cu), except Cr, showed the two stage reaction of rapid and low desorption. The desorption kinetic processes of Cr and Zn fit the double constant equation, Ni fit parabola equation, and Cu fit Elovich kinetics equation. The amount of desorption of heavy metals increased with the increase in temperature.

In small pilot scale level of 15-20L, the experiment showed good decontaminated results. It will be useful for the treatment at large scale level.

The study on decontamination of dredged materials is the first time in China. It developed a suitable approach of decontamination technology for the habors in South China.

Key words: decontamination; dredged material; desorption kinetics of heavy metals

目 录

摘要.....	I
ABSTRACT.....	III
第一章 绪论.....	1
1.1 研究背景及意义.....	1
1.2 国内外对疏浚物去污染处理研究概况.....	2
1.2.1 国外对疏浚物去污染处理研究进展.....	2
1.2.2 国内的研究进展.....	11
1.3 研究的主要内容和技術路线.....	12
1.3.1 研究目标.....	12
1.3.2 研究内容.....	12
1.3.3 研究的技術路线.....	12
1.3.4 研究方法.....	13
第二章 厦门西海域概况和沉积物中污染物含量及分布.....	18
2.1 厦门西海域概况.....	18
2.1.1 厦门西海域地理环境特征.....	18
2.1.2 厦门西海域沉积物环境特征.....	19
2.1.3 厦门西海域污染来源.....	19
2.1.4 污染物特征及危害.....	20
2.1.5 厦门西海域疏浚概况.....	21
2.1.6 目前厦门疏浚物处置方法.....	21
2.2 采样站位.....	22
2.3 结果与讨论.....	23
2.3.1 重金属含量及分布特征.....	23
2.3.2 多氯联苯含量及分布特征.....	25
2.3.3 多环芳烃含量及分布特征.....	26

2.3.4 石油烃含量及分布特征.....	28
2.4 小结.....	28
第三章 超声降解疏浚物中有机污染物.....	29
3.1 材料与方法.....	29
3.1.1 实验材料.....	29
3.1.2 实验方法.....	29
3.2 结果与讨论.....	30
3.2.1 超声法对 PAHs 的去除效果.....	30
3.2.2 超声法对 PCBs 的去除效果.....	30
3.2.3 超声法对石油烃的去除效果.....	31
3.3 小结.....	32
第四章 重金属污染疏浚物的治理技术.....	33
4.1 实验材料.....	33
4.2 结果与讨论.....	34
4.2.1 不同方法对重金属提取效率的影响.....	34
4.2.2 不同试剂对重金属提取效率的影响.....	34
4.2.3 条件实验.....	36
4.3 小结.....	43
第五章 重金属解吸动力学.....	44
5.1 材料与方法.....	44
5.1.1 实验材料.....	44
5.1.2 实验方法.....	44
5.2 结果与讨论.....	44
5.2.1 供试疏浚物重金属释放的动力学特征.....	44
5.2.2 不同动力学方程的拟合情况.....	47
5.2.3 温度的影响.....	54
5.3 小结.....	58

第六章 小规模扩大试验及经济可行性分析	59
6.1 材料与方法	59
6.1.1 实验材料.....	59
6.1.2 实验方法.....	59
6.1.3 实验装置.....	60
6.2 结果与讨论	60
6.3 经济可行性分析	61
6.4 小结	61
第七章 结论	63
7.1 结论	63
7.2 创新点	64
7.3 建议与不足	64
致谢	66
参考文献	66

CONTENTS

1 PREFACE	1
1.1 BACKGROUND AND SIGNIFICANCE	1
1.2 REVIEW OF LITERATURE	2
1.2.1 Progress in foreign decontamination techniques of dredged material	2
1.2.2 Progress in the decontamination techniques of dredged material in China	11
1.3 OBJECTIVES, CONTENTS AND APPROACHES OF THE RESEARCH	12
1.3.1 Objectives	12
1.3.2 Contents	12
1.3.3 Approaches	12
1.3.4 Methods	13
2 BACKGROUND AND POLLUTANTS IN THE SEDIMENT OF XIAMEN WESTERN BAY	18
2.1 DESCRIPTION OF WESTERN BAY OF XIAMAN CITY	18
2.1.1 Physical characteristics of Western Bay	18
2.1.2 Characteristics of sediment	19
2.1.3 Source of pollutants	19
2.1.4 Characteristics and harms of pollutants	20
2.1.5 Dredging description	21
2.1.6 Current disposal approaches of dredged material	21
2.2 SAMPLING	22
2.3 RESULTS AND DISCUSSION	23
2.3.1 Concentrations and distributions of heavy metals	23
2.3.2 Concentrations and distributions of PCBs	25
2.3.3 Concentrations and distributions of PAHs	26
2.3.4 Concentrations and distributions of PHCs	28
2.4 CONCLUSIONS	28

3 THE SONO-DEGRADATION OF ORGANIC CONTAMINANT.....	29
3.1 MATERIAL AND METHODS.....	29
3.1.1 Materials.....	29
3.1.2 Methods.....	29
3.2 RESULTS AND DISCUSSION	30
3.2.1 Degradation efficacy of PAHs.....	30
3.2.2 Degradation efficacy of PCBs.....	30
3.2.3 Degradation efficacy of PHCs.....	31
3.3 CONCLUSIONS	32
4 TREATMENT TECHNIQUES OF HEAVY METALS.....	33
4.1 EXPERIMENTAL MATERIALS.....	33
4.2 RESULTS AND DISCUSSION	34
4.2.1 Comparison of results for different methods.....	34
4.2.2 Comparison of results for different solutions.....	34
4.2.3 Effects of various experiment conditions.....	36
4.3 CONCLUSIONS	43
5 DESORPTION KINETICS OF HEAVY METALS IN DREDGED MATERIALS	44
5.1 MATERIAL AND METHODS.....	44
5.1.1 Materials.....	44
5.1.2 Methods.....	44
5.2 RESULTS AND DISCUSSION	44
5.2.1 Desorption kinetic characteristics.....	44
5.2.2 Description of different kinetic equations.....	47
5.2.3 Temperature effect.....	54
5.3 CONCLUSIONS	58
6 RESEARCH AT PILOT SCALE AND ECONOMIC BENEFITS ANALYSIS	59
6.1 MATERIAL AND METHODS.....	59

6.1.1 Materials	59
6.1.2 Methods.....	59
6.1.3 Devices.....	60
6.2 RESULT AND DISCUSSION.....	60
6.3 ECONOMIC ANALYSIS	61
6.4 CONCLUSION.....	61
7 SUMMARY	63
7.1 GENERAL CONCLUSIONS.....	63
7.2 INNOVATION.....	64
7.3 LIMITATION AND PROSPECTS.....	64
ACKNOWLEDGMENTS	66
REFERENCES	66

第一章 绪论

1.1 研究背景及意义

疏浚物是从水下挖掘出的沉积物, 包含淤积的沉淀物, 例如石块、沙和泥, 可能还包含有机物和生物组织^[1]。三分之二的疏浚物来自港口、航道为防止淤积而进行的维护性操作, 另外, 内陆河道及湖泊的疏浚工程量也非常可观^[2]。海洋中产生的疏浚物通过吹填和抛泥等方法进行处置。吹填的方法就是在需要填方的地区修建围堰, 然后将疏浚物吹填在内的方法; 抛泥的方法一般是在特定的海域内设置倾倒区, 将疏浚物运输至此倾倒入海洋。从全球来看, 海洋倾倒是疏浚物最主要的处置方法。疏浚物倾抛不仅引起疏浚物处理区内生态环境的变化, 而且随着海洋水体及海洋生物的运动, 这些影响会逐渐波及邻近海域。疏浚物倾抛的环境影响可分为永久性作用与暂时性作用。永久性作用包括海底地形变化、底部沉积物变化以及由此引起的对海洋生物的影响。暂时性作用包括海水混浊度的增加, 海水质量的下降及污染物的扩散。

由于日益增长的人类活动将生活污水、工业废物、重金属、油类及放射性物质等污染物排入近海或港口, 污染物通过物理、化学等作用进入近海沉积物中, 使疏浚物不同程度地受到了污染, 有些地区污染相当严重。海洋倾倒区大部分设置在河口、近海海域, 而这些海域又大多是海洋捕捞、水产养殖、幼鱼幼虾保护和各类经济活动活跃的重要区域, 疏浚物的倾抛会影响其他海洋资源的有效利用并可能对海洋环境造成危害, 因此疏浚物倾抛与其他海洋活动及海洋环境保护之间的矛盾越来越突出。随着社会对海洋环境的要求和对海洋资源开发利用的需求提高, 将海洋倾倒区设置到离海岸较远的外海, 这样虽然对河口和近岸海域海洋环境质量的改善和缓解与其他海洋开发活动的矛盾十分有利, 但使工程的疏浚物倾抛费用大幅度上升(按每立方米疏浚物 0.27 元/km 运费、1 个大型工程项目倾抛量 3 000~5 000 万 m³ 计算, 若将海洋倾倒区外移 18.5 km, 将增加运费 1.5~2.5 亿元), 而且使部分小型疏浚物运输船舶的安全和工程施工工期受到影响, 有些工程甚至因此不得不推后或停止^[3]。

20 世纪 80 年代, 我国政府颁布并实施了《中华人民共和国海洋环境保护法》

和《中华人民共和国海洋倾废管理条例》，使我国的海洋倾废开始步入法制化管理的轨道。1990~2003 年这十多年以来，我国每年批准的疏浚物海洋倾倒量越来越多，特别是 1998 年以来，随着全球经济的恢复，我国的港口、航道、海岸海洋工程也形成了一个新的高潮，1996 年全国疏浚物倾倒量为 $4,140 \times 10^4 \text{ m}^3$ ，2000 年跃升到 $9,518 \times 10^4 \text{ m}^3$ ，2002 年为 $10,723 \times 10^4 \text{ m}^3$ ，2003 年为 $12,681 \times 10^4 \text{ m}^3$ ^[1]，而且疏浚物海洋倾倒量还在不断快速增长。目前，在河口和近岸海区选划供大型疏浚工程使用的海洋倾倒区越来越困难，疏浚物倾倒成为今后港口、航道、海洋海岸工程发展的一个障碍。以厦门为例，白坑倾废区和浯屿临时倾废区将停止使用，今后所有疏浚物必须运到二进浅滩海洋倾废区倾倒。

为了保护海洋环境和保证海洋经济的可持续发展，研究新的疏浚物处理方法已经成为一个重要的课题。本课题为福建省科技重点项目（项目号：2004I001），其目的是开发出适合我省疏浚物特征的去污染处理技术方案，使经去污染处理后的疏浚物达到环境安全标准，可以开展废物资源化利用，以推动疏浚物的综合利用，保护海洋环境。本研究课题建立在美国疏浚物的去污染处理技术研究的基础上，充分借鉴并吸取其经验和教训，可少走许多弯路，直接步入国际相关研究的先进行列，获得简便实用的疏浚物去污染处理技术方案。

1.2 国内外对疏浚物去污染处理研究概况

1.2.1 国外对疏浚物去污染处理研究进展

各国对疏浚物的处置进行了大量研究，由于疏浚物中污染物复杂，各国的研究方向相差较大。美国的研究集中于对污染疏浚物的处置过程研究，这是因为美国疏浚工程较多，工程的系统化需求量大；英国集中于对疏浚物用于修建海水湿地进行评估；比利时及芬兰的研究集中于植物与疏浚物关系的研究^[4]。将疏浚物中污染物去除后转化为再生资源，是一种有效合理的方法，可以减少疏浚物海洋倾倒的数量，减缓海洋倾倒区紧张的状况，排除港口、航道、海岸海洋工程建设的障碍，从根本上解决疏浚物倾倒与海洋环境和资源保护的矛盾。从1992年开始，美国国家环保局（EPA）开始实施疏浚物管理程序，并支持开展疏浚物的去污染处理及其综合利用研究。美国EPA和新泽西州政府在十年时间投入上千万美元支持疏浚物的去污染处理及其综合利用研究，参加单位包括联邦政府EPA、新泽西

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库